



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 197 06 574 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**D 21 H 19/56**  
D 21 H 19/38  
B 41 M 5/40

⑦① Aktenzeichen: 197 06 574.0  
⑦② Anmeldetag: 20. 2. 97  
④③ Offenlegungstag: 27. 8. 98

DE 197 06 574 A 1

⑦① Anmelder:  
Stora Publication Paper AG, 40545 Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:  
Bucerius, Hans Jürgen, 33818 Leopoldshöhe, DE;  
Pfeifer, Peter, 33818 Leopoldshöhe, DE; Bergmann,  
Werner, Dr., 41379 Brüggen, DE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:  
DE 1 95 37 427 C1  
WO 95 05 505 A1

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Papier mit einer im Gußstreichverfahren aufgetragenen Beschichtung, seine Herstellung und Verwendung

⑤⑦ Ein Papier mit einer im Gußstreichverfahren aufgetragenen Beschichtung, die eine Pigmentmischung aus 50 bis 85 Gewichtsteilen Talkum und aus 15 bis 50 Gewichtsteilen calciniertem Kaolin umfaßt, enthält eine Bindemittelmischung, die, bezogen auf 100 Gewichtsteile Pigment, 7 bis 20 Gewichtsteile Latex und 11 bis 30 Gewichtsteile Stärkeether enthält.

DE 197 06 574 A 1

Die Erfindung betrifft ein Papier mit einer im Gußstreichverfahren aufgetragenen Beschichtung, die aus einer Talkum enthaltenden Pigmentmischung, Latex, Stärkeether sowie in sich üblicher Zugabemenge bekannte Gußstreichhilfsmittel umfassenden wäßrigen Zusammensetzung gebildet ist.

Desweiteren betrifft die Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Papiers und seine Verwendung.

Aus der DE-40 29 491 A1 ist ein im Gußstreichverfahren beschichtetes Papier bekannt, bei dem ein filmbildendes Kunstharzbindemittel eingesetzt wird und auf den Einsatz mineralischen Pigmentes verzichtet werden kann. Für die Beschichtung wird lediglich ein max. Anteil an mineralischem Pigment von 5 Gew.-% zugelassen.

Die EP-A-0 582 466 beschreibt ein für den Tintenstrahldruck entwickeltes Aufzeichnungspapier, dessen Aufzeichnungsschicht mind. 40 Gew.-%, vorzugsweise 47 bis 80 Gew.-%, Pigment enthält. Das einzusetzende Pigment soll eine spez. Oberfläche von 40 bis 600 m<sup>2</sup>/g aufweisen und kann beispielsweise aus feinem Siliziumdioxid oder einem Calciumcarbonat-/Siliziumdioxidkomplex bestehen, der zu einer besonders glänzenden Oberfläche führt. Das Bindemittel soll in einer Menge von max. 60 Gew.-% und vorzugsweise in einer Menge zwischen 20 und 55 Gew.-% in der Aufzeichnungsschicht vorliegen. Als Bindemittel kommen neben Stärke noch Kasein, PVAl, Carboxymethylzellulose, Butadien/Styrol-Latex und Vinylacetatemulsionen in Betracht. Als Streichverfahren wird das Gußstreichverfahren beschrieben, wobei die in den Beispielen der Schrift beschriebene Gelierungsmethode bevorzugt wird. Nachteilig sind die hohen Kosten der synthetischen Pigmente.

Ein gestrichenes Papier mit einer schwach glänzenden Oberfläche wird in der US-A-3,844,819 offenbart. Nach der angegebenen TAPPI-Methode soll der Glanzwert im Bereich von 15 bis 30 liegen, während ein Wert von > 30 einem hochglänzenden, in üblicher Weise superkalandrierten, Illustrationsdruckpapier entspricht. Die eingesetzte Pigmentmischung besteht im wesentlichen aus einem Kaolin, bei dem mind. 75 Gew.-% der Teilchen einen Durchmesser < 2 µm aufweisen und keine Teilchen größer als 100 µm sind sowie einem Calciumcarbonatpigment, das durch Mahlung aus natürlich vorkommender Kreide erzeugt wird und das in einem Anteil von 40 bis 75 Gew.-% der Pigmentmischung vorliegt. Unter den nach jener Schrift einzusetzenden Bindemitteln werden neben einer Vielzahl von Latices auch Zellulosederivate, Stärken und Stärkederivate aufgezählt. Die Herstellung des Papiers erfolgt durch einen konventionellen Streichprozeß, anschließende Trocknung und eine leichte Satinage.

Aus der DE-A-38 41 199 ist ein Druckpapier bekannt, das zur Lösung der Aufgabe dient, ein mattgestrichenes Papier für den Tief- und Offsetdruck zur Verfügung zu stellen, das gegenüber der bei der Weiterverarbeitung und Verwendung der fertigen Druckerzeugnisse auftretenden Druckbelastung und Reibung eine verbesserte Scheuerfestigkeit aufweist. Dazu wird gemäß dieser Schrift vorgeschlagen, dem als mineralisches Pigment Calciumcarbonat enthaltenden Strich unverkleisterte Stärkekörnchen in einer Menge von 10 bis 65%, bezogen auf seinen Gesamtstoffgehalt, zuzusetzen. Als Bindemittel werden Kunststofflatices und verkleisterte Stärke genannt, die in einer Menge von 5 bis 14, vorzugsweise < 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Streichmasse, zugesetzt werden. Beispielhaft offenbart wird der Streichmassenauftrag mittels Streichmesser, Trocknung

und anschließender Satinage.

Glanzmessungen nach Lehmann bei einem Winkel von 75° ergeben nach Satinage Werte bis zu 38%. Die Anwendung des Gußstreichverfahrens mit den in dieser Schrift angegebenen Rezepturen ist nicht möglich, weil die Stärkekörnchen bei der Kontaktierung mit dem erhitzten Hochglanzzylinder verkleistern würden. Hinweise zur Herstellung eines im Thermoumdruck zu bedruckenden Papiers finden sich in dieser Schrift nicht.

Die JP-A-60 225 791 betrifft ein wärmeempfindliches Aufzeichnungspapier, bei dem die Aufzeichnungsschicht zur Vermeidung einer unerwünschten Vergrauung neben Farbstoffvorläufern und Farbakzeptoren als Bindemittel Alkyl- oder Hydroxyalkylstärke enthält.

Die WO 95/05 505 betrifft ein gußgestrichenes Papier, das eine aus 10 bis 14 Gew.-% Teilen Latex und 6 bis 10 Gew.-% Teilen Stärkeether bestehende Bindemittelmischung enthält. Als Pigment kommt eine aus 70 bis 100 Gew.-% Teilen Streichkaolin und/oder Talkum bestehende Mischung zum Einsatz, der ggf. noch bis zu 30 Gew.-% Teile gefälltes Calciumcarbonat, Satinweiß, Aluminiumhydroxid, Titandioxid oder eine Mischung dieser Pigmente zugefügt werden kann. Das bekannte Papier soll u. a. über eine verbesserte Haftung von im Flexodruck aufgetragenen Druckfarben verfügen und die Beschichtung soll eine hohe Haftfestigkeit auf dem Beschichtungsträger aufweisen. Die hochglänzenden Beschichtungen weisen bei der Glanzmessung nach Gardner bei einem Winkel von 20° Werte von 58 bis 68% auf.

Von diesem Stand der Technik geht die vorliegende Erfindung aus, deren Ziel darin besteht, ein Papier mit hoher Glätte, jedoch mit vergleichsweise matter, d. h. schwach glänzender Oberfläche, zur Verfügung zu stellen. Das Papier soll über eine gute Druckfarbenannahme, insbesondere im Thermotransferdruck, verfügen, so daß es mit hoher Genauigkeit bedruckbar ist und bei der Bilderfassung mittels Bildabtastrgeräten eine verringerte Fehlerquote aufweist. Da die Verarbeitung des Papiers zu mit sog. Barcodes bedruckten Etiketten vorgesehen ist, die z. B. bei der Preisauszeichnung von verpackten Lebensmitteln eingesetzt werden, ist auch eine befriedigende Festigkeit gegenüber Feuchtigkeit und Nässe erwünscht.

Zur Lösung der vorstehenden Aufgabe sieht die Erfindung bei einem Papier entsprechend dem Gattungsbegriff von Patentanspruch 1 die Kombination der im Kennzeichen angegebenen Merkmale vor.

Weitere Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Papiers sind in den Patentansprüchen 2 bis 12 angegeben. Ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Papiers wird durch den Patentanspruch 13 und eine bevorzugte Ausführungsform des Verfahrens durch den Patentanspruch 14 beschrieben. Die erfindungsgemäß vorgesehene Verwendung des Papiers ist in den Patentansprüchen 15 und 16 angegeben.

Für die vorliegende Erfindung hat sich ein Talkum als geeignet erwiesen, das über folgende Korngrößenverteilung verfügt:

- < 20 µm 100%
- < 15 µm 96%
- < 10 µm 86%
- < 5 µm 53%
- < 2 µm 21%

Ein geeignetes, calciniertes Kaolin weist vorzugsweise eine durchschnittliche Korngröße < 0,8 µm auf, wobei 86 bis 90 Gew.-% < 2 µm sind.

Eine geeignete gefällte Kreide weist eine mittlere Korngröße (d 50%) von 0,6 µm auf, wobei 75% der Teilchen < 1 µm sind.

Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß durch die

Kombination aus Talkum und calciniertem Kaolin mittels des Gußstreichverfahrens, das an sich für die Herstellung von hochglänzenden Papieren eingesetzt wird, auch ein Papier herstellbar ist, das die durch das Gußstreichverfahren entstehende hohe Glätte aufweist, jedoch zu Papieren führt, die über eine matte bzw. schwach glänzende Oberfläche verfügen. Eine weitere überraschende Wirkung ist darin zu sehen, daß trotz der Verwendung von Latex als Bindemittelkomponente ein Papier mit nur mäßig glänzender Oberfläche entsteht.

Glanzmessungen nach Lehmann wurden entsprechend DIN 54 502 durchgeführt.

Bei der Glanzmessung nach Gardener mit einem Winkel von 20° wurden max. 9% gemessen, während besonders matte Papiere nach der vorliegenden Erfindung bei ca. 1,1% liegen. Eine vergleichsweise durchgeführte Messung nach Lehmann führt bei einem Winkel von 45° zu Werten von 25% bzw. bei einem Winkel von 75° zu Werten von 20%, während besonders mattes Papier hier Werte von 7,0% (45°) und 5,0% (75°) ergibt.

Es hat sich ferner gezeigt, daß sogar eine Zumischung von bis zu 20 Gew.-Teilen gefällter Kreide im Austausch gegen Talkum zu keinem wesentlich stärkeren Glanz der Beschichtung führt. Es wird jedoch bevorzugt, daß Pigmente, wie feingemahlene natürliche oder gefällte Kreide, Silikate des Calciums oder Aluminiums, Aluminiumhydroxid, Titandioxid oder Mischungen dieser Pigmente nur bis zu 10 Gew.-Teilen gegen das in der Beschichtung vorliegende Talkum ausgetauscht werden.

Außer den in Beschreibung und Patentansprüchen angegebenen Pigment- und Bindemittelkomponenten können in der Beschichtung ferner noch enthalten sein:

Dispergiertmittel, Ablösemittel, wie die Stearate von Natrium und Calcium, Öle, insbesondere sulfoniertes Rizinusöl, Nuancierungsfarbstoffe, Verdickungshilfsmittel, Entschäumer und Mittel zur Regulierung des pH-Wertes, wobei diese Gußstreichhilfsmittel in einer Menge bis zu insgesamt 4 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Pigment, in der Beschichtung vorliegen.

Unter dem in den Patentansprüchen erwähnten Gußstreichverfahren ist die sogenannte "direkte Methode" zu verstehen, d. h. das Gußstreichverfahren, bei dem die mit dem egalisierten, aber noch nassen Strich versehene Warenbahn mit der beheizten Oberfläche eines Hochglanzzylinders in Kontakt gebracht wird. Die sogenannte "Rewet"-Methode und die Gelierungsmethode werden von der vorliegenden Erfindung nicht umfaßt.

Als Beschichtungsträger kommen Papiere mit einer Flächenmasse im Bereich von 40 bis 180 g/m<sup>2</sup> in Frage; sofern es sich dabei um vorgestrichene Papiere handelt, ist erfindungsgemäß ein Strichauftragsgewicht von 16 bis 25 g/m<sup>2</sup> vorgesehen. Ohne Vorstrich wird erfindungsgemäß die Beschichtung mit einer Flächenmasse von 18 bis 35 g/m<sup>2</sup> aufgetragen. Vorzugsweise sind die Beschichtungsträger jedoch lediglich mit einer Oberflächenleimung versehen.

Die Messung der Glätte erfolgt in geeigneter Weise mit dem Parker Print Surf-Verfahren nach ISO 87 91-4 unter Verwendung eines von der Fa. Lorenzen u. Wettre in Kista (Schweden) hergestellten Gerätes. Erfindungsgemäß hat sich ein Wert  $\leq 2,0 \mu\text{m}$ , insbesondere  $< 1,6 \mu\text{m}$ , als geeignet erwiesen.

Sofern nicht anders angegeben, beziehen sich alle Angaben zu den Rezepturen in Beschreibung und Patentansprüchen auf Gew.-Teile otro (ofentrocken).

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung:

#### Beispiel 1

Eine wäßrige Aufschlämmung aus 65 Gew.-Teilen Talkum und 35 Gew.-Teilen calciniertem Clay wird unter Zusatz von 0,13 Gew.-Teilen, bezogen auf Gesamtpigment, eines polycarbonsauren Salzes als Dispergiertmittel hergestellt und dieser Mischung eine 20%ige Lösung eines Hydroxypropylstärkeethers mit einem Substitutionsgrad von 0,07 in einer Menge von 24 Gew.-Teilen (otro), 4 Gew.-Teile (otro) einer 20%igen Polyvinylalkohollösung und 12 Gew.-Teile (otro) eines 50%igen Butadienstyrolatex mit einer Glasübergangstemperatur von 45°C zugegeben. Nach Herstellung einer homogenen Mischung wird als Ablösemittel eine Calciumstearatdispersion zugegeben, wobei der Anteil des Calciumstearats, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt der Mischung, 0,8 Gew.-% beträgt. Die fertige Streichfarbe wird auf einen pH-Wert von 9,0 eingestellt. Der Feststoffgehalt der Streichfarbe beträgt 46,3 Gew.-%.

Ein in der Masse geleimtes holzfreies Streichrohrpapier mit einem Füllstoffgehalt von 8 Gew.-%, das mit einer Stärkepräparation versehen wurde und eine Flächenmasse von 54 g/m<sup>2</sup> aufweist, wird auf einer Gußstreichvorrichtung mit der vorstehend angegebenen Streichfarbe beschichtet, wobei 26 g/m<sup>2</sup> gerechnet als Trockengewichtsteile aufgetragen werden. Die Ablösung des getrockneten Papiers vom Hochglanzzylinder erfolgt problemlos. Die Glanzmessung nach Gardener bei einem Winkel von 20 Grad ergibt einen Wert von 1,8%. Die Oberfläche hat einen Parker Print Surf-Wert von 1,33  $\mu\text{m}$ .

#### Beispiel 2

Eine Streichfarbe entsprechend dem vorhergehenden Beispiel 1 wurde hergestellt, wobei jedoch der Polyvinylalkohol durch einen entsprechend höheren Anteil des in Beispiel 1 angegebenen Latex, also insgesamt 16 Gew.-Teile, ersetzt wurde. Im übrigen wurde wie in Beispiel 1 verfahren, wobei die Auftragsmenge der Streichfarbe auf das in Beispiel 1 angegebene Streichrohrpapier 26 g/m<sup>2</sup> betrug. Es wurde ein Glanzwert von 2,3% und ein Parker Print Surf-Wert von 1,34 gemessen.

#### Beispiel 3

Entsprechend Beispiel 1 wurde eine Streichfarbe hergestellt, bei der jedoch die Pigmentmischung aus 82 Gew.-Teilen Talkum und 18 Gew.-Teilen calciniertem Kaolin bestand.

Entsprechend Beispiel 1 wurde die Streichfarbe auf das in Beispiel 1 angegebene Streichrohrpapier aufgetragen. Das Auftragsgewicht betrug 27 g/m<sup>2</sup>. Es wurde ein Glanzwert von 8,4% und ein Parker Print Surf-Wert von 1,29 gemessen.

#### Beispiel 4

Es wird ein Papier entsprechend Beispiel 1 hergestellt, wobei die Streichfarbe jedoch statt 65 Gew.-Teilen Talkum nur 45 Gew.-Teile Talkum und zusätzlich 20 Gew.-Teile gefällte Kreide als Pigmentkomponente enthält. Das Auftragsgewicht betrug 25 g/m<sup>2</sup>. Es wurde ein Glanzwert von 8,9% und ein Parker Print Surf-Wert von 1,35 gemessen.

#### Patentansprüche

1. Papier mit einer im Gußstreichverfahren aufgetragenen Beschichtung, die aus einer Talkum enthaltenden Pigmentmischung, Latex, Stärkeether sowie in

an sich üblicher Zugabemenge bekannte Gußstreichhilfsmittel umfassenden wäßrigen Zusammensetzung gebildet ist, wobei die Beschichtung durch die Kombination der folgenden Merkmale gekennzeichnet ist:

- die Pigmentmischung enthält 15 bis 50 Gew.-  
Teile calciniertes Kaolin und 50 bis 85 Gew.-Teile  
Talkum, wobei sich die Pigmentkomponenten auf  
100 Gew.-Teile ergänzen;
  - die Beschichtung enthält als Bindemittel, bezo-  
gen auf 100 Gew.-Teile Pigment:
  - 7 bis 20 Gew.-Teile Latex mit einer Glasüber-  
gangstemperatur  $> 18^{\circ}\text{C}$  und 11 bis 30 Gew.-Teile  
Stärkeether.
2. Papier nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß das Bindemittel zusätzlich bis zu 6 Gew.-Teilen  
Polyvinylalkohol und/oder Carboxymethylzellulose  
enthält.
3. Papier nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch  
gekennzeichnet, daß in der Pigmentmischung bis zu  
20 Gew.-Teile Talkum ausgetauscht sind durch:
- feingemahlene natürliche Kreide, gefällte Kreide, ein  
gefälltes Silikat des Calciums oder Aluminiums, Alumi-  
niumhydroxid, Titandioxid oder eine Mischung die-  
ser Pigmente, wobei sich alle Pigmentkomponenten zu  
insgesamt 100 Gew.-Teilen ergänzen.
4. Papier nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch  
gekennzeichnet, daß die Pigmente calciniertes Kaolin,  
feingemahlene natürliche Kreide, gefällte Kreide, ge-  
fällte Silikate des Calciums oder Aluminiums, Alumi-  
niumhydroxid, Titandioxid zumindest zu 80 Gew.-%  
aus Teilchen mit einer Korngröße  $< 2\ \mu\text{m}$  bestehen.
5. Papier nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet,  
daß die Pigmente calciniertes Kaolin, feingemahlene  
natürliche Kreide, gefällte Kreide, gefällte Silikate des  
Calciums oder Aluminiums, Aluminiumhydroxid, Ti-  
tandioxid zu  $> 86$  bis 90 Gew.-% aus Teilchen mit einer  
Korngröße  $< 2\ \mu\text{m}$  bestehen.
6. Papier nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch  
gekennzeichnet, daß der Stärkeether ein Hydroxypropyl-  
stärkeether ist.
7. Papier nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch  
gekennzeichnet, daß der Hydroxypropylstärkeether einen  
Substitutionsgrad von  $< 0,2$  aufweist.
8. Papier nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch  
gekennzeichnet, daß der Hydroxypropylstärkeether einen  
Substitutionsgrad von 0,04 bis 0,12 aufweist.
9. Papier nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch  
gekennzeichnet, daß der Latex ein carboxylgruppen-  
haltiger Butadien-Styrol-Latex, ein Mischpolymerisat  
von Acrylsäureestern oder eine Mischung dieser bei-  
den Latextypen ist.
10. Papier nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch  
gekennzeichnet, daß der Latex eine Glasübergangstem-  
peratur von  $30$  bis  $60^{\circ}\text{C}$  aufweist.
11. Papier nach einem der Ansprüche 1 bis 10, da-  
durch gekennzeichnet, daß die Beschichtung zusätzlich  
bis zu 3,5 Gew.-Teile eines oder mehrerer Vernetzungs-  
hilfsmittel aus der Gruppe:  
Polyaminepichlorhydrinharz, Polyamidepichlorhy-  
drinharz oder Epoxidharz enthält.
12. Papier nach einem der Ansprüche 1 bis 11, da-  
durch gekennzeichnet, daß die Beschichtung auf eine  
oberflächenpräparierte und/oder vorgestrichene und  
durch Satinage geglättete Papierbahn aufgetragen ist.
13. Verfahren zur Herstellung eines gußgestrichenen  
Papiers nach einem der Ansprüche 1 bis 12, bei dem  
zur Ausbildung einer Beschichtung eine Zusammen-  
setzung auf eine Papierbahn aufgebracht, egalisiert und

mit einem beheizten Hochglanzzylinder unter gleich-  
zeitiger Trocknung zur Ausbildung eines hochglatten  
Striches kontaktiert wird, dadurch gekennzeichnet, daß

die Zusammensetzung eine Pigmentmischung  
umfaßt, die 15 bis 50 Gew.-Teile calciniertes Kaolin  
und 50 bis 85 Gew.-Teile Talkum enthält;

die Zusammensetzung als Bindemittel, bezo-  
gen auf 100 Gew.-Teile Pigment, 7 bis 20 Gew.-  
Teile Latex mit einer Glasübergangstemperatur  $> 18^{\circ}\text{C}$   
und 11 bis 30 Gew.-Teile Stärkeether ent-  
hält.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß die Temperatur des Hochglanzzylinders  
im Bereich von  $75^{\circ}\text{C}$  bis  $< 100^{\circ}\text{C}$  gehalten wird.

15. Verwendung eines gußgestrichenen Papiers nach  
einem der Ansprüche 1 bis 12 als Aufzeichnungsemp-  
fangsblatt bei Thermotransferdruckverfahren.

16. Verwendung eines gußgestrichenen Papiers nach  
einem der Ansprüche 1 bis 12 zum Bedrucken mit öl-  
haltigen, wäßrigen oder wasserverdünnbaren Offset-  
oder Flexodruckfarben.